

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 04-132727

c | l

(43) Date of publication of application : 07.05.1992

(51) Int.Cl. C08G 59/20
C08G 59/42
C08L 63/00
C08L 63/00
H01L 23/29
H01L 23/31

No translation

(21) Application number : 02-252976

(71) Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS
LTD

(22) Date of filing : 22.09.1990

(72) Inventor : HINO HIROHISA

(54) LIQUID EPOXY RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition useful for sealing material for electronic parts, etc., having excellent workability, curing properties and reliability by blending a bisphenol F type epoxy resin with a silicon oil, etc., superfine silica powder, an acid anhydride as a curing agent and novolak.

CONSTITUTION: A bisphenol type epoxy resin comprising a bisphenol A type epoxy resin and/or a bisphenol F type epoxy is blended with preferably 5-20wt.% silicone oil based on a liquid component of the resin composition, preferably 60-80wt.% inorganic filler such as alumina based on the liquid component of the resin composition, superfine silica powder (amount blended is preferably 0.2-2.0wt.%) having 100-600 μm average particle diameter, an acid anhydride such as methylhexahydrophthalic anhydride and novolak as a curing agent to give the objective composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or

DERWENT-ACC-NO: 1992-203819

DERWENT-WEEK: 199831

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Liq. type epoxy resin compsn. for semiconductor packaging - contg. bisphenol epoxy! resin, silicone oil, inorganic filler superfinesilica powder, and acid anhydride and novolak cpd. setting material

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD [MATW]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0252976 (September 22, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGE	MAIN-IPC
JP 04132727 A	May 7, 1992	N/A	006	C08G 059/20
JP 2771894 B2	July 2, 1998	N/A	006	C08L 063/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 04132727A	N/A	1990JP0252976	September 22, 1990
JP 2771894B2	N/A	1990JP0252976	September 22, 1990
JP 2771894B2	Previous Publ.	JP 4132727	N/A

INT-CL (IPC): C08G059/20, C08G059/24, C08G059/42, C08G059/62, C08K003/00, C08K003/36, C08L063/00, H01L023/29, H01L023/31, C08L063/00, C08L083:04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04132727A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. of non-solvent and liq. type contains bisphenol epoxy resin, Si oil, inorganic filler, superfine silica powder, and setting material of acid anhydride, and novolak cpd.

Bisphenol epoxy resin is pref. bisphenol A epoxy resin and/or bisphenol F epoxy resin, and the resin compsn. contains 30-40 wt.% of the bisphenol epoxy resin. Resin compsn. contains 5-20 wt.% Si oil (e.g. polyorganosiloxane) ; 0.6-1.0 equiv. based on epoxy resin of setting material of acid anhydride (e.g. methyl hexa hydro phthalic anhydride) and novolak cpd. (e.g. phenol novolak) ; 60-80 wt.% inorganic filler (e.g. silica, alumina, talc, CaCO3 or Al(OH)3) ; and 0.2-2.0 wt.% microsuper silica powder with 100-600 microns average grain size.

USE/ADVANTAGE - Epoxy resin compsn. is used for semiconductor package.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/3

TITLE-TERMS: LIQUID TYPE EPOXY RESIN COMPOSITION SEMICONDUCTOR PACKAGE CONTAIN BISPHENOL POLYPOXIDE RESIN SILICONE OIL INORGANIC FILL SUPERFINE SILICA POWDER ACID ANHYDRIDE NOVOLAK COMPOUND SET MATERIAL

DERWENT-CLASS: A21 A85 L03 U11

CPI-CODES: A05-A02; A05-C01B1; A06-A00E1; A08-D02; A08-R01; A12-E04; A12-E07C; L04-C21;

EPI-CODES: U11-A07;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1278U; 1541U ; 1544U ; 1694U ; 2020U

AN 1992:614122 CAPLUS
 DN 117:214122
 ED Entered STN: 28 Nov 1992
 TI Solvent-free liquid epoxy resin potting compositions
 IN Hino, Hirohisa
 PA Matsushita Electric Works, Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G059-20
 ICS C08G059-42; C08L063-00; H01L023-29; H01L023-31
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 Section cross-reference(s): 76
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 04132727	A2	19920507	JP 1990-252976	19900922 <--
JP 2771894	B2	19980702		
PRAI JP 1990-252976		19900922		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 04132727	ICM	C08G059-20 ICS C08G059-42; C08L063-00; H01L023-29; H01L023-31 IPCI C08G0059-20 [ICM,5]; C08G0059-42 [ICS,5]; C08G0059-00 [ICS,5,C*]; C08L0063-00 [ICS,5]; H01L0023-29 [ICS,5]; H01L0023-31 [ICS,5]; H01L0023-28 [ICS,5,C*]

AB The title compns. especially useful for TAB packaging comprise bisphenol-type epoxy resins, silicone oils, inorg. fillers containing ultrafine powdered silica, and acid anhydrides and novolak resins as hardeners. A typical composition contained 3:1 bisphenol A diglycidyl ether-bisphenol F diglycidyl ether, 15% (on liquid component) polyorganosiloxane, 80/20% (on epoxy component) methylhexahydrophthalic anhydride and phenolic novolak resin (OH equivalent 120), 70% (on the composition) spherical silica containing 40:20:40 particles with diameter 50, 20, and 5 μm , and 0.4% ultrafine silica (200-500 μm).
 ST solvent free epoxy resin potting; TAB packaging epoxy resin potting; silicone oil epoxy resin potting; acid anhydride epoxy resin potting; ultrafine silica epoxy resin potting; novolak resin epoxy resin potting
 IT Crosslinking agents (acid anhydrides and novolak resins, for epoxy potting compns., solvent-free)
 IT Anhydrides
 Siloxanes and Silicones, uses
 RL: USES (Uses)
 (epoxy potting compns. containing, solvent-free, for TAB packaging)
 IT Potting compositions (epoxy resin-based, solvent-free, for TAB packaging)
 IT Phenolic resins, uses
 RL: USES (Uses)
 (novolak, epoxy potting compns. containing, solvent-free, for TAB packaging)
 IT 25550-51-0, Methylhexahydrophthalic anhydride
 RL: USES (Uses)
 (hardeners, containing novolak resins, for epoxy potting of TAB packaging)
 IT 1675-54-3 39817-09-9
 RL: USES (Uses)
 (potting compns., solvent-free, for TAB packaging)
 IT 7631-86-9, Silica, uses
 RL: USES (Uses)
 (spherical and ultrafine, epoxy potting compns. containing, solvent-free)

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-132727

⑫ Int. Cl. 5

C 08 G 59/20
59/42
C 08 L 63/00
H 01 L 23/29
23/31

識別記号

NHQ
NHY
NJS
NKB

庁内整理番号

8416-4J
8416-4J
8416-4J
8416-4J

⑬ 公開 平成4年(1992)5月7日

6412-4M H 01 L 23/30

R

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 液状エポキシ樹脂組成物

⑮ 特願 平2-252976

⑯ 出願 平2(1990)9月22日

⑰ 発明者 日野 裕久 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内

⑱ 出願人 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地

⑲ 代理人 弁理士 西澤 利夫

明細書

物に関するものである。

(従来の技術)

近年、半導体素子や電子部品の高機能化、高集成化とともに、これらに使用する封止材に対する特性向上も強く求められており、信頼性向上のための様々な改善が精力的に進められてきている。

たとえば、液晶パネルのドライバーLSI、メモリーカード、電卓、時計用等の用途においても注目されているTABパッケージに使用する封止材への特性向上の要求も高まっている。

このTABパッケージは、第1図および第2図の平面図および側断面図に示したように、ポリイミドフィルム等のキャリアフィルム(1)にリード線(2)を介してLSI(3)を搭載し、これを封止樹脂(4)によって封止した構造を有している。このようなTABパッケージにおいては、第2図に示したように、封止後の厚み(d)が1mm以下となるようにし、しかも、第3図(a)(b)に示したような、チクソ性不足によ

1. 発明の名称

液状エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ビスフェノール型エポキシ樹脂に、シリコーンオイルおよび無機質フィラーとともに超微粉シリカ、硬化剤としての酸無水物とノボラックとを配合してなることを特徴とする無溶剤液状エポキシ樹脂組成物。

(2) ビスフェノールA型エポキシ樹脂および/またはビスフェノールF型エポキシ樹脂を配合してなる請求項(1)記載の液状エポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、液状エポキシ樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、TABパッケージ用封止材等として有用な、作業性、硬化性、信頼性等に優れた液状エポキシ樹脂組成

る樹脂のタレ（5）や、逆に、チクソ性過大による未充填部（6）の生成を防ぐことが必要となる。このような条件を満足するように、その封止作業性、硬化性、さらには信頼性が良好であることが要求されている。

このような要求に対応するものとして、従来は、無機質充填材を含有しないノンフィラーの溶剤添加型の液状エポキシ樹脂封止材が使用されてきている。この液状エポキシ樹脂封止材は、硬化剤としてノボラックを使用していることもその特徴となっている。

この封止材によって、低粘度で塗布しやすく、レベリング性が良く、ICチップ裏面へオーバーフローしてタレを生じることもなく、かつ15分程度以内に硬化し、信頼性も良好であるとの諸条件に対応しようとしてきた。

（発明が解決しようとする課題）

しかしながら、この従来のノンフィラー溶剤添加型の液状エポキシ樹脂封止材の場合には、TABパッケージが要求する作業性や特性条件を満た

すことは難しく、しかも、充填材を含有しないため、リード線の強度向上は望めず、さらには、溶剤を添加しているために多段硬化が必要であるなどの封止作業上の欠点があり、硬化後にボーラスになるためPCT信頼性も良くないなどの欠点が避けられなかった。

この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来のノンフィラー溶剤添加型のエポキシ樹脂封止材の欠点を改善し、TABパッケージ用等として有用な、作業性、硬化性、そして信頼性に優れた新しい樹脂封止材用組成物を提供することを目的としている。

（課題を解決するための手段）

この発明は、上記の課題を解決するものとして、ビスフェノール型液状エポキシ樹脂に、シリコーンオイルおよび無機質フィラーとともに超微粉シリカ、硬化剤としての酸無水物とノボラックとを配合してなることを特徴とする無溶剤液状エポキシ樹脂組成物を提供する。

また、この発明は、エポキシ樹脂として、ビス

フェノールA型エポキシ樹脂および／またはビスフェノールF型エポキシ樹脂を配合することを好ましい態様としてもいる。

エポキシ樹脂としては、上記の通りビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等を単独で、あるいはこれらを併用することができる。より好ましくは、たとえば、

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂（A）
- ・ビスフェノールF型エポキシ樹脂（F）

さらには、

・3官能以上の液状エポキシ樹脂（P）
を、重量比として、次の式

$$F / (A + F + P) \leq 4 / 9$$

の範囲で配合する。これらのエポキシ樹脂は、全体の30～40重量%程度とするのが好ましい。また、これらのエポキシ樹脂については、常用されるビスフェノールA型エポキシ樹脂（A）と常用されるビスフェノールF型エポキシ樹脂（F）と、さらに常用される3官能以上の液状エポキシ樹脂（P）、およびこれらに難燃性を付与したハ

ロゲン化タイプのそれぞれのエポキシ樹脂などを単独で、もしくは組み合わせて用いることができる。

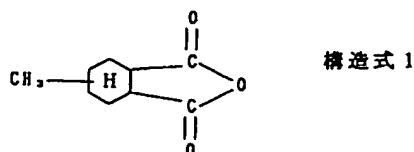
このうちのビスフェノールF型エポキシ樹脂は、粘度やガラス転移点（Tg）を下げる作用をするので、低粘度化のために好ましく使用される。もちろん、あまり粘度を低下させるのも好ましくないので、上記の式の範囲において配合するのが好ましい。

シリコーンオイルについては、ポリオルガノシリコンとして各種のものが使用できるが、側鎖に5～30%のフェニル基および／または5～20%程度のエポキシ基を有するものを好ましく使用することができる。その配合量は、通常は、樹脂組成物の液状成分に対して約5～20重量%程度とするのが好ましい。

このシリコーンオイルは、レベリング性と薄膜化に効果的に作用し、しかも撥水性と低弾性化効果もある。さらには耐湿信頼性向上に寄与することができる。

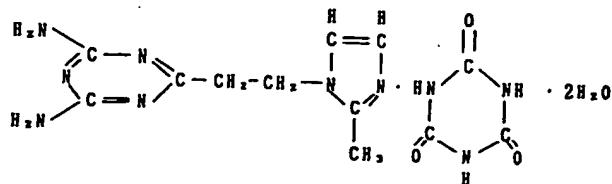
また、この発明においては、硬化剤として、酸無水物とノボラックとを配合する。酸無水物は、低粘度化と速硬化に有効であり、また、ノボラックは、接着力を向上させ、これによって、耐湿、耐ヒートサイクル性を向上させる。また、このノボラックの添加によって硬化物表面に光沢が出るため、マーキングがしやすく、レーザーマーキング性も良好とする。

酸無水物としては、1分子中に1個の酸無水物基を有するメチルヘキサヒドロ無水フタル酸(MHHPA、下記構造式1に示す)、1分子中に2個以上の酸無水物基を有する5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸無水物(MCDC A、下記構造式2に示す)等を用いることができる。



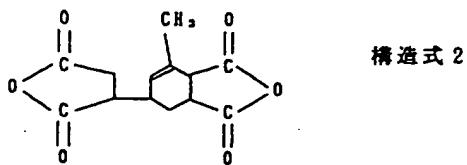
なお、エポキシ樹脂組成物のボットライフを長くし、かつ硬化を早く完結させるために潜在性の硬化促進剤を使用するのが有効でもある。たとえば、2、4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')エチル-s-トリアジン・イソシアヌール酸付加物(2MA-OK、下記構造式3に示す)などをあげることができる。

構造式3



また、封止材の最適な流れ止まり性、すなわち、ICチップ裏面にダレず、かつ未充填部を生成させることのない、最適な流れと止まり性を実現するために、この発明においては、無機質フィラーとともに、超微粉シリカをも配合する。

この超微粉シリカの配合によって、チクソ性を制御して流れ性を調整するとともに、無機質フィ



なお、MHHPAなどのように液状の酸無水物の方が液状エポキシ樹脂と容易に相溶させることができるので好ましい。

ノボラック硬化剤としては、フェノールノボラック等の適宜なものを使用することができるが、水酸基当量80~160、軟化点50~70℃程度のもので、Na⁺, K⁺, Cl⁻等の不純イオン含有量が少なく、かつ、フェノール含有量が0.1%以下の低不純イオン、低フリーフェノールのノボラックを好適に使用することができる。これらの硬化剤は、エポキシ樹脂に対して、0.6~1.0当量程度の割合で使用するのが好ましく、また、酸無水物とノボラック硬化剤の割合は重量比で、5:5~8:2程度とするのが好ましい。

ラーとともに、リード線部の強度向上をも図る。

このような超微粉シリカとしては、平均粒径が100~600mμ程度のものを使用する。樹脂組成物全体に対する配合割合は、0.2~2.0%程度とする。

また、無機質フィラーとしては、シリカ、アルミナ、窒化珪素、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの無機質充填材を使用することができる。なかでも特に高純度シリカは適当であって、低線膨張率の特性を得ることができるので好ましい。エポキシ樹脂組成物の低線膨張率化には、この無機質フィラーをできるだけ多く配合するのが好ましいが、均一混合の確保、使用の容易性等からエポキシ樹脂組成物の60~80重量%が適当である。なお、この充填量の30重量%以上が球状のものを用いると1液性の樹脂組成物の一層の低粘度化をはかることができる。

この場合、50μm以下の粒径の球状シリカであって、粒径の異なる複数種のものを使用するこ

とも有効である。これによってフィラーの沈降等も防止される。

さらにまた、必要に応じて種々の添加剤が用いられる。たとえば、カップリング剤、界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、イオントラップ剤、難燃剤、着色剤、希釈剤、潤滑剤などである。

この発明の液状エポキシ樹脂組成物は、たとえば、前記のような成分を混合した後に、ロール、ディスパー、アジホモミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、らいかい機などで混練して製造することができる。この際、粘度が高すぎる時は50℃程度まで加温してもよい。なお、混練中および混練後、減圧下で樹脂組成物中に含まれる気泡を脱気するようにするのが好ましい。

(実施例)

以下、実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

実施例 1～5

ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてビスフェノールAグリシジルエーテル（エポキシ当

量170、粘度4300c p s）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としてビスフェノールFグリシジルエーテル（エポキシ当量170、粘度1500c p s）とを、3：1の割合で使用し、かつ、表1に示した通りの割合でシリコーンオイル、硬化剤、無機質フィラー、超微粉シリカを配合して、樹脂封止用エポキシ樹脂組成物を製造した。

この組成物を用いてTABパッケージの封止を行った。その封止材としての特性を評価した結果を示したもののが表2である。

後述の比較例の対比からも明らかなように、チクソ性、薄膜化性、硬化性、信頼性、さらにはマーキング性にも優れた封止材が実現されることがわかる。

比較例 1～4

比較のために、エポキシ樹脂に配合する成分を表1に示した通りに変更して組成物を製造した。次いで、実施例1～5と同様にして封止材としての特性を評価した。

表2に示した通り、いずれの場合も、実施例1

～5に比べてその特性は劣っていた。

表 1

評 価	度	実施例 6)				比較例 6)				組合				実施例				比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	
粘 度(ボイズ) 1)	900	1200	800	1500	800	700	600	700	200	シリコンオイル (%対液状成分) 1)	1.5	1.5	1.0	1.5	1.5	0	1.5	1.5	1.5	1.5	
チ ク ソ 性 1)	2.0	2.4	2.2	2.5	1.7	2.3	1.0	1.0	D	硬化 触 媒 (%対エボキシ分) 2)	8.0	7.0	8.0	8.0	8.0	100	100	8.0	8.0	5.0	
導 膜 化 性 2)	B	B	B	B	A	D	C	A	A	ノボラック (%対エボキシ分) ノボラック	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	0	2.0	2.0	2.0	5.0	
硬 化 性 3)	B	B	B	B	B	B	B	B	D	無 燃 質 フ ィ ラ ー (%対全体) 3)	7.0	7.0	7.3	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	
外 銀 性 2)	B	B	B	B	B	B	C	D	D	超 微 粒 子 (%対全体) 4)	0.4	0.4	0.4	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
信 頼 性 4)	PCT(H ^r) (不良発生時間) ヒートサイクル (不良発生サイクル)	400	450	350	300	400	200	400	100	溶 (%対全体) 5)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.0	
レーザーマーキング性 5)	B	A	B	B	B	B	D	B	A	<注>	1) ポリオルガノシロキサン、エボキシ当量500、側鎖にエボキシ基15%含む。 2) 酸無水物：MHHPA（液状）に固型（多官能）を7：3で使用。 ノボラック：フェノールノボラック、水酸基当量120、軟化点65℃、 低不純イオン、低フリーフェノール。 酸無水物とノボラックの対エボキシ当量0.8。 3) 液状シリカを使用。 平均粒径5.0μm 4.0% 2.0μm 2.0% 5μm 4.0% 4) コロイダルシリカ、平均粒径200～500mμ 5) メチルエチルケトン。	1)	2)	3)	4)	5)	6)	A…極めて良好 B…良好 C…やや不良 D…不良			

表 2

評 価	度	実施例 6)				比較例 6)			
		1	2	3	4	5	1	2	3
粘 度(ボイズ) 1)	900	1200	800	1500	800	700	600	700	200
チ ク ソ 性 1)	2.0	2.4	2.2	2.5	1.7	2.3	1.0	1.0	D
導 膜 化 性 2)	B	A	B	B	A	D	C	A	A
硬 化 性 3)	B	B	B	B	B	B	B	B	D
外 銀 性 2)	B	B	B	B	B	B	C	D	D
信 頼 性 4)	PCT(H ^r) (不良発生時間) ヒートサイクル (不良発生サイクル)	400	450	350	300	400	200	400	100
レーザーマーキング性 5)	B	A	B	B	B	B	D	B	A

<注>

- 1) B型粘度計により測定。
- 2) チップサイズ4×4mm、リード数61本、フィルム材質ポリイミドのTBA粒子にディスペンサーを用いて封止し、硬化した後に評価した。
- 3) 150℃、15分間以内に硬化するものを良好として評価した。
- 4) 上記2)のチップ上に5μm²本、1.0μm²本のAパターンを描き、封止した後に導通チェックにより評価した。
- 5) 上記2)のTBA粒子にCO₂ガスレーザーにてマーキングを施して目視にて判定評価した。
- 6) また、評価は次の区分とした。
 - A…極めて良好
 - B…良好
 - C…やや不良
 - D…不良

(発明の効果)

この発明により、以上詳しく説明した通り、リード部の強度向上が可能となり、ボーラスにならずに速硬化が可能で、封止形状および厚み（裏面まわり込み）も良好な樹脂封止が可能となる。

また、封止信頼性とともにレーザーマーキング性も良好な封止材用のエポキシ樹脂組成物が実現される。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、TBAパッケージの封止状態を示した平面図および側断面図である。

第3図(a) (b)は、従来の封止の欠点を示した側断面図である。

1…キャリアフィルム

2…リード線

3…L S I

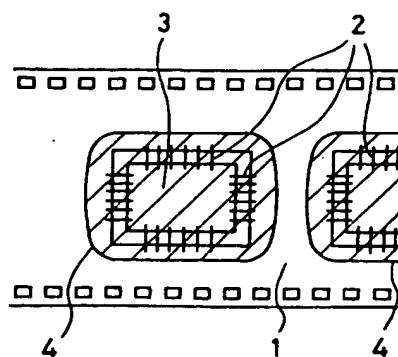
4…封止樹脂

5…ターレ

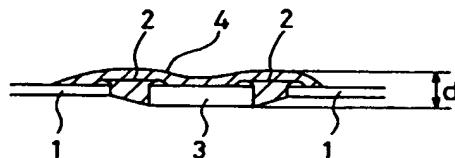
6…未充填部

代理人 弁理士 西澤利夫

第1図

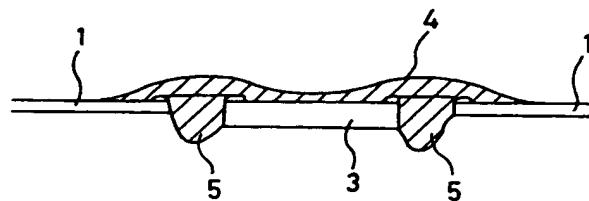


第2図



第3図

(a)



(b)

